



Associação de Universidades
GRUPO MONTEVIDEO



Biosorção de eosina Y por brácteas estéreis de *A. angustifolia*

Gizele A. Oliveira^a, Roberto S. Rodrigues^b, Joni Stolberg^c

^a *Graduanda do curso de Engenharia Florestal, UFSC – Campus de Curitibanos, Brasil, giseleeolv@gmail.com*

^b *Graduando do curso de Agronomia, UFSC – Campus de Curitibanos, Brasil, mysorriso@hotmail.com*

^c *Docente da UFSC – Campus de Curitibanos, Brasil, joni.stolberg@ufsc.br*

RESUMO: Os biosorventes vêm ganhando espaço em estudos envolvendo a remediação de efluentes, considerando o baixo custo e alta disponibilidade, muitas vezes sendo sobras de processos produtivos. Nesse contexto, brácteas estéreis da pinha de *Araucaria angustifolia*, constituídas em grande parte por macromoléculas de celulose e lignina, as quais possuem grupos químicos orgânicos que favorecem o fenômeno da adsorção, se apresentam como promissoras em estudos de seu potencial biosorvente. A partir disso, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de remoção do corante eosina Y utilizando brácteas estéreis de *A. angustifolia*. Para isso, o material moído foi exposto a soluções do corante, na forma de batelada, em diferentes tempos e condições de pH. Os dados obtidos para a cinética da reação indicam boa correspondência com o modelo de segunda ordem, sendo observado um favorecimento na remoção do corante em meios ácidos.

PALAVRAS-CHAVE: biosorvente, brácteas, eosina Y, efluentes.

1 INTRODUÇÃO

A grande geração de resíduos pelas atividades humanas, impulsionada pelo desenvolvimento do setor industrial e pelo acesso facilitado a bens e serviços, demanda formas eficientes para o tratamento desses efluentes, frente ao grande risco de contaminação ambiental que possuem [1]. Os problemas relacionados à contaminação de recursos hídricos por esses resíduos englobam aspectos sociais, observados os potenciais danos à saúde da população, principalmente pela ocorrência de doenças hídricas, as quais envolvem desde dores de cabeça, náuseas, irritações na pele e pulmões até sérios comprometimentos das funções neurológicas e hepáticas. Isso despertou a preocupação de diversos ramos do setor industrial para o tratamento desses resíduos visando a minimização dos riscos de contaminação [2].

Um dos métodos amplamente utilizados para o tratamento de resíduos é a adsorção, caracterizada pela retenção de um determinado componente de um meio líquido sobre a superfície de um adsorvente sólido. O carvão ativado é um dos materiais mais utilizados em sistemas de adsorção devido à sua elevada porosidade, o que favorece sua eficácia no tratamento dessas matrizes aquosas, embora seu custo seja elevado devido à origem da matéria-prima [3]. No entanto, nos últimos anos foi crescente a busca por materiais alternativos aos convencionais para o tratamento de resíduos em sistemas de adsorção, destacando-se os estudos relacionados aos chamados biosorventes [4].

Esses materiais, de origem biológica, apresentam grande potencial de retenção de metais, compostos e partículas, o que os torna promissores para o desenvolvimento de novas tecnologias envolvendo a remediação de efluentes. Nesse contexto, os resíduos florestais e agrícolas se desta-

cam pelo seu potencial, aliado ao seu custo inexpressivo por, muitas vezes, serem sobras de processos produtivos ou ainda por estarem disponíveis em quantidade significativa na natureza [5].

O processo de biosorção é possível devido à grande variedade de grupos funcionais presentes principalmente na parede celular dos biosorventes, composta em grande parte por macromoléculas de celulose, hemicelulose e lignina, o que permite a retenção de substâncias na superfície do adsorvente por meio de interações físico-químicas. Esse processo é fortemente afetado pelo pH do meio, sendo um dos parâmetros mais importantes para a eficiência da biosorção por ter influência direta sobre os grupos funcionais presentes na biomassa, estabelecendo assim a necessidade de determinação de um pH ótimo para cada material. Além disso, fatores como temperatura, concentração do adsorvato e biosorvente, tempo de contato e agitação têm atuação direta sobre o processo [4].

Nesse contexto, a espécie *Araucaria angustifolia*, conífera nativa do sul do Brasil e atualmente ameaçada de extinção pela desenfreada exploração madeireira, possui potencial para estudos de biosorção, vistas as características de suas brácteas. As flores se apresentam como um estróbilho também chamado de pinha, que se localizam nas extremidades dos galhos, composta por brácteas férteis, as quais originam a semente (pinhão) e brácteas estéreis [6]. As brácteas estéreis são compostas em grande parte por biopolímeros: lignina, hemicelulose e celulose, os quais possuem grupos químicos polares e apolares, possibilitando a interação com diversos compostos, o que garante a potencialidade biosorvente das brácteas estéreis dessa espécie [7]. Ressalta-se que as brácteas estéreis não possuem nenhum valor comercial, sendo totalmente descartadas pois, da pinha de *A. angustifolia*, apenas o pinhão é comercializado.

Um corante potencialmente tóxico que pode ser utilizado em estudos de biosorção é a Eosina Y ou Eosina Amarela (figura 1), um corante aniônico ácido amplamente utilizado em testes de Gram para diferenciação de espécies microbianas, possuindo também afinidade elevada por células vermelhas do sangue, além de ser utilizado na indústria têxtil para tingimento de lã [8, 9].

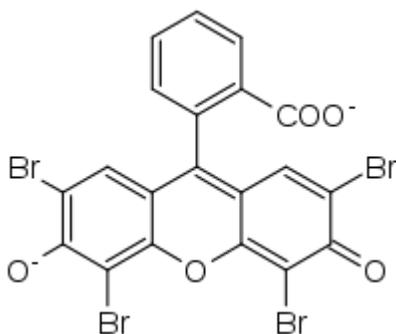


Figura 1. Estrutura química da Eosina Y

Esse corante é altamente prejudicial à saúde humana, quando em contato com pele e olhos pode causar irritações severas, além de danos à córnea. Se ingerido, pode ter efeitos adversos sobre órgãos vitais, unido à toxicidade de seus metabólitos [8, 10]. Dessa forma, é imprescindível o tratamento de efluentes contendo Eosina Y, visando a minimização dos riscos de contaminação. O objetivo do presente trabalho consiste em avaliar a remoção do corante Eosina Y de soluções, por meio de estudos de equilíbrio utilizando como biosorvente brácteas estéreis de *Araucaria angustifolia*.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As brácteas utilizadas foram obtidas de pinhas oriundas de árvores do interior do município de Curitiba, em Santa Catarina, fornecidas por comerciantes locais, sendo fragmentadas em seguida em moinho de facas. Após a moagem o material foi peneirado, sendo separado para utilização no experimento os grãos de tamanho entre 0,850 mm e 0,250 mm. As brácteas pulverizadas foram então submetidas à fervura em água destilada por 2 horas, visando a remoção de possíveis compostos fenólicos presentes, como recomendado na literatura, para que estes não migrem para a solução durante os experimentos [11]. Posteriormente, o material foi seco em estufa a 100°C por 36 horas e armazenado em dessecador até sua utilização. Este material foi analisado por espectroscopia de infravermelho (ABB, FTLA 2000) para caracterização dos grupos químicos mais importantes.

Para a determinação do ponto de carga zero (PCZ), as brácteas tratadas foram submetidas a agitação em soluções com diferentes valores de pH por 200 minutos, sendo utilizado 1 g de material para 50mL de solução. As soluções tiveram pH previamente ajustado utilizando hidróxido de sódio e ácido clorídrico, sendo observado o comportamento do pH ao longo do tempo. Um diagrama foi elaborado com os valores do pH inicial (pH_i) e da diferença entre pH_i e o pH final (dpH). O PCZ foi determinado do diagrama no ponto onde as curvas interceptaram a abscissa e o valor de dpH foi igual a zero.

O efeito do pH (2 a 8) e do tempo de contato sobre a biosorção foi investigado com o uso de soluções tamponadas (fosfato dissódico/ ácido cítrico). Para estudar o comportamento cinético da sorção, os dados do tempo de contato foram aplicados aos modelos cinéticos linearizados de pseudo primeira ordem (1) e pseudo segunda ordem (2) [12]:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2,303).t \quad (1)$$

$$(t/q_t) = (1 / k_2 \cdot q_e^2) + (t/q_e) \quad (2)$$

Sendo q_t a massa do corante removida no tempo t (mg/g), q_e a massa do corante removida pela bráctea no equilíbrio (mg/g), k_1 e k_2 são as constantes de velocidade para os modelos cinéticos de primeira (min^{-1}) e segunda ordem (g/mg.min), respectivamente.

Os experimentos foram realizados com a exposição das brácteas a soluções aquosas de eosina Y (SIGMA) na forma de batelada (0,50 g de material para 50mL de solução). A remoção do corante do meio reacional foi quantificada por espectrometria na região do visível utilizando o comprimento de onda de 516 nm (BEL, SP2000). Todos os experimentos foram realizados em duplicatas na temperatura de 20 °C e velocidade de agitação de 150 rpm (CIEN TEC, CT-712RTN).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise do espectro de infravermelho da bráctea (figura 2) apresentou forte sinal das bandas de interação intermolecular dos grupos OH (3415 cm^{-1}) e de estiramento das ligações C-H (2923 cm^{-1}); os picos em 1510 e 1610 cm^{-1} indicam a vibração dos grupos C=C do anel aromático e o sinal a 1054 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo C-O-C da piranose. Os picos obtidos são característicos de grupos químicos presentes nos carboidratos na lignina, componentes majoritários da bráctea [13, 14, 15].

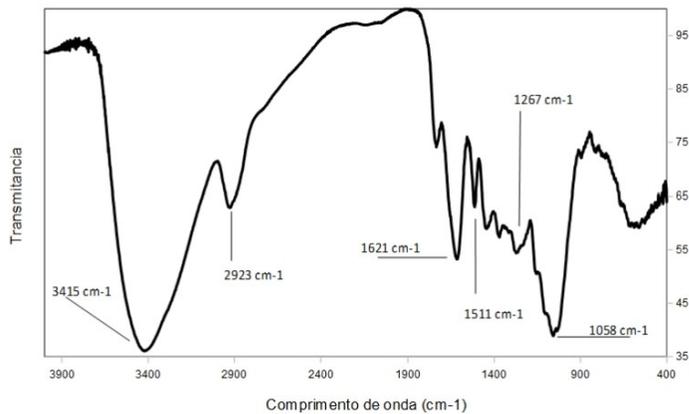


Figura 2 . Espectro de infravermelho para bráctea estéril.

Quanto ao efeito do pH sobre a sorção de eosina Y, verificou-se uma porcentagem de remoção elevada em meios ácidos, chegando a 100% em pH 2. Em meios básicos, é possível observar uma drástica queda na remoção do corante, sendo de apenas cerca de 10% no pH igual a 8 (figura 3). Este fato é relacionado à carga elétrica das brácteas e do corante nestas condições. A respeito da carga elétrica das brácteas, verificou-se que o PCZ é obtido em pH muito próximo a 6, o que remete a uma maior quantidade de cargas positivas em pH ácido. A respeito do comportamento das cargas elétricas da eosina Y em pH ácido, foi demonstrado que esse corante apresenta um pKa de 2,1 para o grupo fenol e 3,8 para o ácido carboxílico [16]. Devido ao caráter aniônico do corante, é possível a interação entre suas cargas negativas e as cargas positivas majoritariamente presentes nas brácteas em meio ácido.

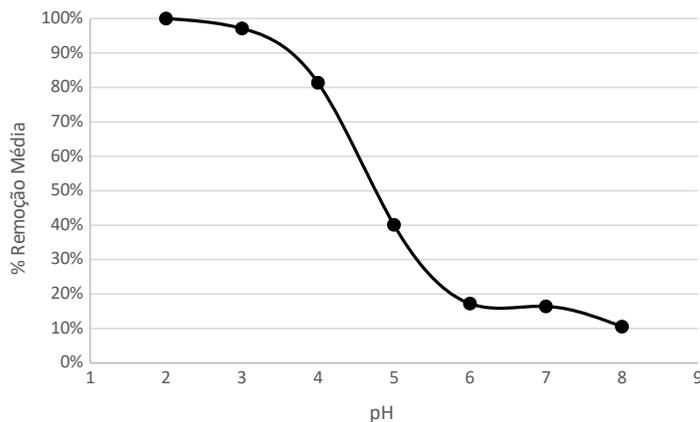


Figura 3. Sorção de eosina Y em função do pH.

Quanto ao comportamento cinético da sorção (figura 4), foi possível verificar que os dados se ajustam melhor ao modelo de pseudo segunda ordem ($R^2 = 0,9980$) se comparado ao ajuste para o modelo de pseudo primeira ordem ($R^2 = 0,9587$). Este resultado é semelhante aqueles obtidos por outros autores na biosorção de eosina Y com o uso de *Saccharomyces cerevisiae* [17] e também com a biomassa de folhas de *Tectona grandis* [18]. Neste contexto, a cinética de pseudo segunda ordem indica que a velocidade de sorção é essencialmente controlada por processos quí-

micos como compartilhamento ou troca de elétrons e trocas iônicas [19]. Os parâmetros q_e e k_2 calculados para o modelo cinético de pseudo segunda ordem foram de 0,473 mg/g e 0,183 g/mg.-min., respectivamente.

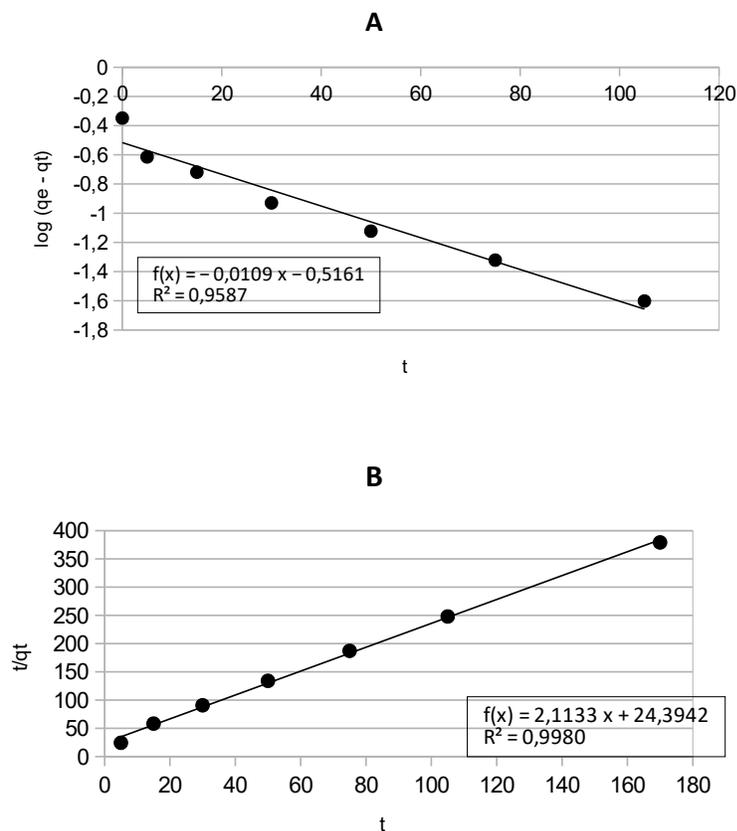


Figura 4. Aplicação dos dados aos modelos cinéticos de primeira (A) e segunda ordem (B) para a sorção da eosina Y por brácteas estéreis (pH 4).

4 CONCLUSÕES

As brácteas estéreis de *Araucaria angustifolia* podem ser utilizadas como biosorventes na remoção do corante Eosina Y, sendo que a biosorção é favorecida em meio ácido. Conclui-se ainda que a cinética de sorção para o corante é controlada por processos químicos seguindo o modelo de cinética de pseudo segunda ordem. Estudos adicionais com diferentes concentrações de eosina Y bem como com outros corantes deveriam ser efetuados para caracterizar melhor as potencialidades deste biosorvente de baixo custo.

5 REFERÊNCIAS

- [1] Beltrame, T. F., Lhamby L. R., Beltrame, A. (2016) Efluentes, resíduos sólidos e educação ambiental: uma discussão sobre o tema. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental Santa Maria*, 20, 351–362.

- [2] Moraes, D. S. L., Jordão, B. Q. (2002) Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. *Revista de Saúde Pública*, 36, 370-374
- [3] Werlang, E. B., Schneider, R. C. S., Rodriguez, A. L., Niedersberg, C. (2013) Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. *Revista Jovens Pesquisadores*, 3, 156-167.
- [4] Rao, L. N.; Prabhakar, G. (2011) Removal of heavy metals by biosorption – an overall review. *Journal of Engineering Research and Studies*, 2 (4), 17-22.
- [5] Vaghetti, J. C. P. (2009) *Utilização de biosorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos*. Tese de doutorado em Química. Porto Alegre: Universidade Federal de Rio Grande do Sul.
- [6] Carvalho, P. E. R. (2002) Pinheiro-do-paraná. Circular Técnica n. 60, Brasília: EMBRAPA.
- [7] Matias, C. A.; Stolberg, J. (2014) Estudos de equilíbrio para a biosorção de rodamina por brácteas estéreis da pinha de *A. angustifolia*. Trabalho apresentado no 54º Congresso Brasileiro de Química, Natal, Rio Grande do Norte (Brasil). Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2014/trabalhos/5/4501-18828.html>
- [8] Mittal, A.; Jhare, D.; Mittal, J. (2013) Adsorption of hazardous dye Eosin Yellow from aqueous solution onto waste material De-oiled Soya: Isotherm, kinetics and bulk removal. *Journal of Molecular Liquids*. 179, 133-144.
- [9] Purkait, M. K., DasGupta, S., De, S. (2005) Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. *Journal of Environmental Management* 76, 135–142.
- [10] Anterino, S., Paiva, T., Silva, P., Zoby, L., Ferreira, J., Sobrinho, M. M. (2014) Adsorção do corante eosina a partir de solução aquosa utilizando cascas de marisco *Anomalocardia brasiliana*. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, 1 (2), 8277-8284.
- [11] Michelon, F.; Branco, C. S.; Calloni, C.; Giazzon, I.; Agostini, F.; Spada, P.K.W.; Salvador, M. (2012) *Araucaria angustifolia*: A potential nutraceutical with antioxidant and antimutagenic activities. *Current Nutrition & Food Science*, 8, 155–159.
- [12] Ngah, W. S. W.; Kamari, A.; Koay, Y.J. (2004) Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 34, 155–161.
- [13] Kumar, A., Negy, Y. S., Choudhary V. and Bhardwaj N.K. (2014). Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. *J. Mater. Phys. Chem.* 2, 1-8.
- [14] Liu, R., Peng, Y., Cao J. and Chen Y. (2014) Comparison on properties of lignocellulosic flour/polymer composites by using wood, cellulose, and lignin flours as fillers. *Compos. Sci. Technol.* 103, 1–7.
- [15] Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J. (2005) *Spectrometric identification of organic compounds*. 7th ed. Hoboken: John Willian & Sons.



Asociación de Universidades
GRUPO MONTEVIDEO



- [16] Pereira, P. C. S., Freitas, C. F., Chaves, C. S., Estevão, B. M., Pellosi, D. S., Tessaro, A. L., Hioka, N. (2014) A quimiometria nos cursos de graduação em química: proposta do uso da análise multivariada na determinação de pKa. *Química Nova*, 37 (8), 1417-1425.
- [17] Bahramifar, N., Tavasolli, M., Younesi, H. (2015) Removal of eosin Y and eosin B dyes from polluted water through biosorption using *Saccharomyces cerevisiae*: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, 2, 108-114.
- [18] Oyelude, E. O., Awudza, J. A. M., Twumasi, S. K. (2017) Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of removal of eosin yellow from aqueous solution using teak leaf litter powder. *Scientific Reports*, 7, 12198.
- [19] Ho, Y. Review of second-order models for adsorption systems. (2006) *Journal of Hazardous Materials B136*, 681–689.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo a Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC) pelo suporte financeiro.